

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-169505

(43)Date of publication of application : 04.07.1995

(51)Int.Cl.

H01M 10/36  
H01M 10/40

(21)Application number : 05-313660

(71)Applicant : SHIN KOBE ELECTRIC MACH CO  
LTD

OTSUKA CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 14.12.1993

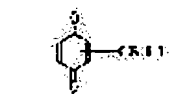
(72)Inventor : MAEJIMA TOSHIKAZU  
HIRONAKA KENSUKE  
HAYAKAWA TAKUMI  
KOMAKI AKIO  
INUBUSHI AKIYOSHI  
NAKANAGA TAKEFUMI  
SASAOKA MICHIO

## (54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

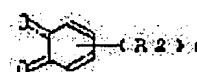
### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To retard the growth of dendrites to enhance the safety of a battery and lengthen the life by containing a specified amount of at least one of quinones represented by specific structural formulas and corresponding reductants based on the weight of an electrolyte.

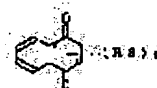
**CONSTITUTION:** At least one of quinones represented by formulas I-VI [wherein m, n, show the number of substituent groups of 1-4, p, q, s show that of 1-6, r shows that of 1-8, R1-R6 show hydrogen or at least one substituent group selected from the group comprising an alkyl group of 1-4 carbons, -C6H5, -F, -Cl, -Br, -I, -OH, -OCH3, -OC2H5, -CN, -NH2, -N(CH3)2, -SO3H, -COOR, (R shows hydrogen or alkyl group of 1-4 carbons)] and corresponding reductants are contained 0.05-1.0mole/kg based on the weight of an electrolyte. The growth of dendrites is retarded and short circuit between electrodes is prevented.



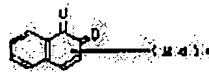
I



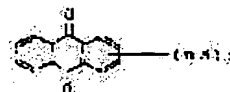
II



III



IV



V



VI

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.07.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 01.10.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

BEST AVAILABLE COPY

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-169505

(43) 公開日 平成7年(1995)7月4日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/36	A			
10/40	A			

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平5-313660	(71) 出願人	000001203 新神戸電機株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22) 出願日	平成5年(1993)12月14日	(71) 出願人	000206901 大塚化学株式会社 大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号
		(72) 発明者	前島 敏和 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 新神戸電機株式会社内
		(72) 発明者	弘中 健介 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 新神戸電機株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 松本 英俊 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

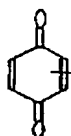
(57) 【要約】

【目的】 デンドライトの発生を十分に抑制して、長寿命で安全なリチウム二次電池を得る。

\* 【構成】 式

【化1】

\*



(R 1 ) ■

( 1 )

[mは1~4の置換基の数を表し、R1は水素または炭素数1~4のアルキル基、-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、-F、-Cl、-Br、-I、-OH、-OCH<sub>3</sub>、-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、-CN、-NH<sub>2</sub>、-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、-SO<sub>3</sub>H、-C

OOR (Rは水素または炭素数1~4のアルキル基) からなる群の少なくとも一つの置換基を表す。) で表されるキノン類を電解質に対して0.005~1.0モル/kg含有させる。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】式

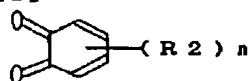
## \*【化1】

\*



式

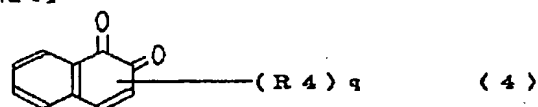
## 【化2】



※式

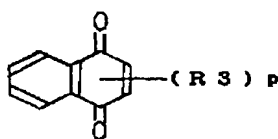
## 【化4】

10



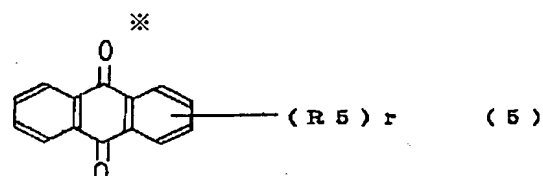
式

## 【化3】



式

## 【化5】



及び式

## 【化6】



【上記各式においてm、nは1～4の置換基数、p、q、sは1～6の置換基数、rは1～8の置換基数を表し、R1～R6は水素または炭素数1～4のアルキル基、 $-C_6H_5$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-OH$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OC_2H_5$ 、 $-CN$ 、 $-NH_2$ 、 $-N(CH_3)_2$ 、 $-SO_3H$ 、 $-COOR$  (Rは水素または炭素数1～4のアルキル基) からなる群の少なくとも一つの置換基を表す。】で表されるキノン類、並びに前記式1乃至6で表されるキノン類に対応する還元体類の少なくとも一つが電解質に対して0.005～1.0モル/kg含有されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 前記式1乃至6で表されるキノン類及び前記式1乃至6で表されるキノン類に対応する還元体類の少なくとも一つが電解質に対して0.05～0.5モル/kg含有されていることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はリチウム二次電池に関す

るものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、電池の小型化、軽量化、薄形化、高性能化が望まれており、これらの要求に応じる高エネルギー電池として負極活物質材料としてリチウムを用い、電解質として非水電解液、固体電解質または高分子マトリックスに非水電解液を含有させたものを用いたリチウム二次電池が提案された。しかしながら、リチウム二次電池は、電池の充電時に負極活物質材料であるリチウムが負極活物質の表面に均一に析出しないため、電池に充放電が繰り返されると負極活物質表面から樹枝状のデンドライトが成長する。そのため、成長したデンドライトが脱落して負極活物質が充放電に十分に利用できなくなったり、デンドライトが正極活物質まで成長して極板間短絡が発生し電池機能が喪失するという問題があった。また、このように極板間短絡が発生すると過大な電流が電池内に流れて電池温度が異常上昇して有機電解液が揮発する。そのため、電池の内圧が上昇し、最悪の場合には、電池の破裂、爆発を起こす。特に電池が破裂すると化学的に活性なリチウムが空気中の水分と反応して、 $Li + H_2O \rightarrow LiOH + 1/2 H_2$  の反応式により水素ガスが発生するため、安全性に大きな問題が生じる。

【0003】 そこで、負極活物質としてLi-A1等のリチウム合金を用いることが提案された。負極活物質と

してLi合金を用いると電池の充電時にLiの合金化反応が起こり、デンドライトの成長が抑制される。しかしながら、この種の電池では、負極活物質の合金化により負極の電位が正極側にシフトして、電池の起電力が低下したり、電池の充放電が進むにつれてリチウム合金が粉状化して、負極活物質が充放電に利用されなくなるとい

う問題があった。  
【0004】また、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵、放出できる炭素質材料からなる負極活物質保持体を負極側に配置してデンドライトの発生を防止する電池も提案された。しかしながら、この種の電池では、エネルギー密度が小さい上、急速充電時にはデンドライトの生成を十分に抑制できないという問題がある。

【0005】そこで電解質に充放電特性を向上させる各種の添加剤を添加することが検討された。例えば、非水電解液からなる電解質に添加する添加剤として、ピリジン（特開昭49-108525号）、クラウン化合物（特開昭57-141878号）、エチレンジアミン（特開昭58-87777号）、ニトロベンゼン誘導体（特開昭58-214281号）、第4級アンモニウム塩（特開昭60-30065号）、ポリエチレングリコ\*

\*ール（特開昭60-41773号）、4-アルキルモルホリン（特開昭62-80977号）、第4級ホスホニウム塩（特開昭63-121268号）、アルキルベンゼン類（特開平5-36439号）等がある。これらの添加剤は、リチウムまたはリチウム合金からなる負極活物質の表面に被膜を形成して、非水電解液と活性なリチウムとを接触し難くしたり、デンドライトの成長を抑制して充放電サイクル特性を向上させようとするものである。

10 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの添加剤を電解質に添加してもデンドライトの成長を十分に抑制することはできなかった。

【0007】本発明の目的は、デンドライトの発生を十分に抑制して、長寿命で安全なリチウム二次電池を提供することである。

【0008】

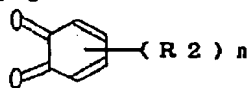
【課題を解決するための手段】本発明はリチウム二次電池を改良の対象にして、式

20 【化7】



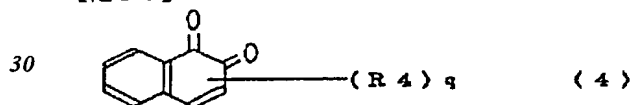
式

【化8】



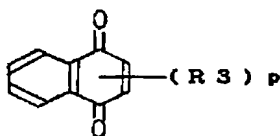
※式

【化10】



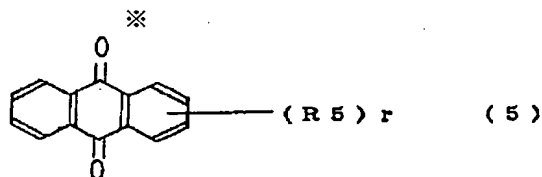
式

【化9】



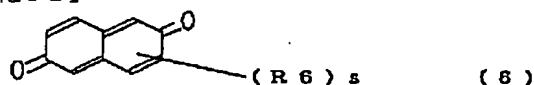
式

【化11】



及び式

【化12】



【上記各式においてm、nは1～4の置換基数、p、

q、sは1～6の置換基数、rは1～8の置換基数を表し、R1～R6は水素または炭素数1～4のアルキル基、-C6H5、-F、-Cl、-Br、-I、-OH、-OCH3、-OC2H5、-CN、-NH2、-N(CH3)2、-SO3H、-COOR（Rは水素または炭素数1～4のアルキル基）からなる群の少なくと

も一つの置換基である。]で表されるキノン類、並びに式1乃至6のキノン類に対応する還元体類の少なくとも一つを電解質に対して0.005~1.0モル/kg含有させる。

【0009】なおここでいう電解質とは、単に正極活物質層と負極活物質層との間に積層された電解質層中の電解質のみを指すものではなく、例えば、正極活物質層中に含有されている電解質(イオン伝導体)等も含むものである。

【0010】上記式(1)に示されるキノン類の例としては、p-ベンゾキノ、2,6-ジ(tert-ブチル)-1,4-ベンゾキノ、メチル-p-ベンゾキノ、フェニル-p-ベンゾキノ、クロロ-p-ベンゾキノ、ヨード-p-ベンゾキノ、2,6-ジクロロ-p-ベンゾキノ、2,6-ジプロモ-p-ベンゾキノ、p-クロラニル、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-p-ベンゾキノ、テトラフルオロ-p-ベンゾキノ、テトラメチル-p-ベンゾキノ、2,5-ジヒドロキシ-p-ベンゾキノ、2,5-ジメトキシ-p-ベンゾキノ等がある。また上記式(1)に示されるキノン類に対応する還元体としては、これらのキノン類にそれぞれ対応するヒドロキノン類、キンヒドロン類がある。

【0011】また上記式(2)に示されるキノン類の例としては、o-ベンゾキノ、4-メチル-o-ベンゾキノ、3,5-ジ(tert-ブチル)-o-ベンゾキノ、o-クロラニル等がある。また上記式(2)に示されるキノン類に対応する還元体としては、これらのキノン類にそれぞれ対応するヒドロキノン類、キンヒドロン類がある。例えばヒドロキノン類としては、オキシヒドロキノ、ピロガロール、没食子酸、プロトカテキ酸等がある。

【0012】また上記式(3)に示されるキノン類の例としては、1,4-ナフトキノ、2-メチル-1,4-ナフトキノ、2-クロロ-1,4-ナフトキノ、5,8-ジオキシ-1,4-ナフトキノ、6-プロモ-1,4-ナフトキノ、2-メトキシ-1,4-ナフトキノ、1,4-ナフトキノ-2-カルボン酸メチルエステル等がある。また上記式(3)に示されるキノン類に対応する還元体としては、これらのキノン類にそれぞれ対応する1,4-ジオキシナフタリン類等がある。

【0013】また上記式(4)に示されるキノン類の例としては、1,2-ナフトキノ、4-メチル-1,2-ナフトキノ、4-メトキシ-1,2-ナフトキノ、4-アミノ-1,2-ナフトキノ、4-ジメチルアミノ-1,2-ナフトキノ等がある。また上記式(4)に示されるキノン類に対応する還元体としては、これらのキノン類にそれぞれ対応する1,4-ジオキシナフタリン等がある。また上記式(5)に示され

るキノン類の例としては、アントラキノ、2-アミノアントラキノ、アントラキノ-2-スルホン酸、アリザリン、2,6-ジアミノアントラキノ、1,4-ジメトキシアントラキノ、1,4,5,8-テトラオキシアントラキノ、2-クロロアントラキノ、2-メチルアントラキノ等がある。また上記式(5)に示されるキノン類に対応する還元体としては、これらのキノン類にそれぞれに対応するアントラキノール類等がある。また上記式(6)に示されるキノン類の例としては、2,6-ナフトキノ等がある。また上記式(6)に示されるキノン類の還元体としては、2,6-ジオキシナフタリン等がある。

【0014】請求項2の発明では、式1乃至6で表されるキノン類及び式1乃至6で表されるキノン類に対応する還元体類の少なくとも一つを電解質に対して0.05~0.5モル/kg含有させる。

【0015】

【作用】本発明で電解質に含有させるキノン類またはこれらキノン類の化合物に対応する還元体類から選ばれる化合物(以下、単に添加物という)は、リチウム二次電池の充電時において析出するリチウムの表面に吸着して、局部的なリチウムの析出を抑制し、リチウムを負極活物質面にほぼ均一に析出させる。そのため請求項1の発明によれば、デンドライトの発生を抑制して極板間短絡を防止することができる。添加剤の添加量は、上記の電解質1kgに対して、0.005~1モルの範囲が好ましい。添加量が0.005モルを下回ると、十分にデンドライトの発生を抑制できない。また添加量が1モルを超えると、添加剤が電池の充放電の妨げになり、電池の内部抵抗が増大して、デンドライトが発生しやすくなる。添加量を請求項2の発明のように0.05~0.5モルにすればデンドライトが発生をより抑えることができる。

【0016】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を参照して詳細に説明する。

【0017】(実施例1)図1は電解質として非水電解液を用いるコイン形リチウム二次電池に適用した本実施例の電池の概略断面図である。本図において、1は正極集電体であり、2は正極活物質層であり、3は負極集電体であり、4は負極活物質層であり、5は電解質層であり、6は正極缶であり、7は負極缶であり、8は環状ガスケットである。このコイン形リチウム二次電池は次のように製造した。まずアモルファスの五酸化バナジウム( $a-V_2O_5$ )70重量部とアセチレンブラックからなる導電助材25重量部とポリテトラフルオロエチレン(PTFE)5重量部とを混練して混練物を作った。次にこの混練物をシート状に圧延した後にディスク状に切断してペレットを作った。次にこのペレットを正極缶6内にスポット溶接されたステンレス網からなる正極集電

体 1 上に載置して約 2.5mAh の容量を持つ正極活物質層 2 を形成した。なお正極活物質層 2 中の  $a-V_2O_5$  量は 100mg とした。そして正極缶 6 の外周端部 6b の上にポリプロピレン製の環状ガスケット 8 を載置した。

【0018】次に厚み 0.1mm のリチウム箔を正極活物質層 2 と同じ径の円板状に切断したものを負極缶 7 内にスポット溶接されたステンレス網からなる負極集電体 3 に圧着して負極活物質層 4 を形成した。

【0019】次に  $LiClO_4$  を 1 モル/Kg 溶解したプロピレンカーボネートと 1,2-ジメトキシエタンとを体積比 1:1 で混合した混合液に後述する添加剤を添加して電解液を作った。次にこの電解液を正極活物質層 2 上に 0.1ml 滴下してから、その上にポリプロピレン製の不織布からなるセパレータを配置し、さらにセパレータ上に電解液を 0.1ml 滴下して電解質層 5 を形成した。

【0020】次に負極活物質層 4 と電解質層 5 とが接合するように負極活物質層 4 を形成した前述の負極缶 7 を電解質層 5 上に載置した。そして環状ガスケット 8 を介して正極缶 6 と負極缶 7 とをかしめて、コイン形リチウ

ム二次電池を完成した。

【0021】電解液に添加する添加剤を下記表 1 に示すように種々に変えた実施例 1-1~1-20 の電池と、添加剤を電解液に添加せずその他は実施例の電池と同じ方法で作った比較例の電池 1 を用いて充放電試験を行った。充放電試験は、0.5mA/cm<sup>2</sup> の定電流で、終止電圧 2V で放電した後に終止電圧 3.6V で充電する充放電を各電池に繰り返し、各電池の短絡が発生するまでのサイクル数を求めた。なお本試験においては、通常用いられる微孔性のポリプロピレンフィルムをセパレータとして用いず、ポリプロピレンの不織布をセパレータとして用いている。これはデンドライトの発生を促進して試験を速やかに行うためである。また短絡発生の判断は、充電時の電圧が不安定な挙動を示し、電池が充電終了電圧 (3.6V) に到達しないこと、または、電池内部抵抗がほぼ 0.0Ω となったこと等により行った。

【0022】表 1 はその測定結果を示している。

【0023】

【表 1】

	添加剤名	濃度 (mol/kg)	サイクル数
実施例1-1	p-ベンゾキノ (式1)	0.5	32
実施例1-2	o-ベンゾキノ (式2)	0.3	24
実施例1-3	1,4-ナフトキノ (式3)	0.07	20
実施例1-4	1,2-ナフトキノ (式4)	0.05	17
実施例1-5	アントラキノ (式5)	0.03	14
実施例1-6	p-クロラニル (式1)	0.1	23
実施例1-7	o-クロラニル (式2)	0.1	21
実施例1-8	テトラフルオロ-p-ベンゾキノ (式1)	0.1	22
実施例1-9	2,6-ナフトキノ (式6)	0.2	22
実施例1-10	ハイドロキノ (式10の還元体)	0.1	25
実施例1-11	オキシヒドロキノ (式20の還元体)	0.3	24
実施例1-12	2-メチル-1,4-ジオキシルナフタリン (式30の還元体)	0.2	20
実施例1-13	4-メチル-1,2-ジオキシルナフタリン (式40の還元体)	0.4	26
実施例1-14	1,4-ジアミノアントラキノール (式50の還元体)	0.1	18
実施例1-15	2,6-ジオキシルナフタリン (式60の還元体)	0.2	21
実施例1-16	p-ベンゾキノ (式1)	0.1	24
	p-クロラニル (式1)	0.1	
実施例1-17	p-ベンゾキノ (式1)	0.05	21
	アントラキノ (式5)	0.05	
実施例1-18	o-ベンゾキノ (式2)	0.05	22
	ハイドロキノ (式10の還元体)	0.05	
実施例1-19	ハイドロキノ (式10の還元体)	0.05	
	2,6-ジオキシルナフタリン (式60の還元体)	0.05	
実施例1-20	p-ベンゾキノ (式1)	0.1	25
	1,2-ナフトキノ (式4)	0.1	
	オキシヒドロキノ (式20の還元体)	0.1	
比較例1	—	—	3

本表より実施例1-1～1-20の電池は比較例の電池1に比べて、デンドライト発生が抑制されて充放電による短絡発生が生じ難いのが判る。

【0024】(実施例2) 図2は電解質として高分子固体電解質を用いる薄形リチウム二次電池に適用した本実施例の電池の概略断面図である。本実施例の電池は正極集電体11の一方の面上に形成された正極活物質層12と負極集電体13の一方の面上に形成された負極活物質層14とが高分子固体電解質層15を介して積層された構造を有している。この高分子固体電解質リチウム二次電池は次のように製造した。まず平均分子量150万のメトキシオリゴエチレンオキシポリホスファゼン(以下、MEPと言う)と該MEPに対して0.5mol/kgのLiBF<sub>4</sub>とを1,2-ジメトキシエタン(以下、DMEと言う)溶液中に20重量%溶かした混合溶液に後述する添加剤を添加して添加剤含有MEP/DME溶液を作った。そして、この添加剤含有MEP/DME溶液を重量比60:15のLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>とアセチレンブラ

ック(AB)との混練物に混合してからこれを攪拌して混合物を作った。なおLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>とABとの混練物と添加剤含有MEP/DME溶液との割合は、混練物とMEPとの重量比が75:25になる割合とした。次にこの混合物からDMEを揮発除去してから、これをロールプレスによりシート状に成形し、適当な大きさに切断して約25mAhの容量を持つ厚み180μmの正極活物質層12を作った。次に正極活物質層12を厚み20μmのステンレス箔からなる正極集電体11の一方の面の中央部分11aに貼り付けた。なおこのようにして作った正極活物質層12は粘着性を有しているため、結着剤等を用いなくても正極集電体11に貼り付けることができる。次に前述のものと同じ添加剤含有MEP/DME溶液を正極活物質層12の上に塗布してからDMEを揮発除去して厚み50μmの高分子固体電解質層15の半部を作った。

【0025】次に厚み20μmのステンレス箔からなる負極集電体13の一方の面に厚み40μmのリチウム箔

を載置して負極活物質層 14 を形成した。そして、前述のものと同じ添加剤含有 M E P / D M E 溶液を負極活物質層 14 の上に塗布してから D M E を揮発除去して厚み  $50\mu\text{m}$  の高分子固体電解質層 15 の半部を作った。次に正極集電体 11 の外周端部 11 b の上に加熱圧着タイプのホットメルト 16 を載置してから、高分子固体電解質層 15 の半部どうしが接合するように正極集電体 11 に形成した高分子固体電解質層 15 の半部の上に負極活物質層 14 等を形成した負極集電体 13 を載置した。そして、加熱によりホットメルト 16 を集電体 11 及び 13 の外周端部 11 b 及び 13 b に完全に接続して高分子固体電解質リチウム二次電池を完成した。

【0026】電解液に添加する添加剤を下記表 2 に示すように種々に変えた実施例 2-1 ~ 2-18 の電池と、添加剤を電解液に添加せずその他は実施例の電池と同じ方法で作った比較例の電池 1 を用いて充放電試験を行った。充放電試験は、 $50\mu\text{A}/\text{cm}^2$  の定電流で、終止電圧 2 V で放電した後に終止電圧 4.2 V で充電する充放電を各電池に繰り返し、各電池の短絡が発生するまでのサイクル数を求めた。

【0027】表 2 はその測定結果を示している。

【0028】

【表 2】

	添加剤名	添加量 ( $\mu\text{A}/\text{kg}$ )	サイクル数
実施例 2-1	p-ベンゾキノン (式 1)	0.1	47
実施例 2-2	"	0.5	58
実施例 2-3	"	0.9	41
実施例 2-4	p-クロアニリン (式 1)	0.3	52
実施例 2-5	2,5-ジメチル-p-ベンゾキノン (式 1)	0.2	55
実施例 2-6	o-ベンゾキノン (式 2)	0.2	54
実施例 2-7	1,4-ナフトキノン (式 3)	0.05	38
実施例 2-8	1,2-ナフトキノン (式 4)	0.05	37
実施例 2-9	アントラキノン (式 5)	0.1	42
実施例 2-10	2,6-ナフトキノン (式 6)	0.2	50
実施例 2-11	ハイドロキノン (式 10 還元剤)	0.5	56
実施例 2-12	オキシドロキノン (式 20 還元剤)	0.3	54
実施例 2-13	1,4-ジオキシナフタリン (式 30 還元剤)	0.1	44
実施例 2-14	1,2-ジオキシナフタリン (式 40 還元剤)	0.5	54
実施例 2-15	1,4-ジメチルアントラキノン (式 50 還元剤)	0.1	40
実施例 2-16	2,6-ジオキシナフタリン (式 60 還元剤)	0.2	48
実施例 2-17	p-ベンゾキノン (式 1)	0.2	57
	1,4-ジメチルアントラキノン (式 50 還元剤)	0.2	
実施例 2-18	p-ベンゾキノン (式 1)	0.1	55
	1,2-ナフトキノン (式 4)	0.1	
	2,6-ジオキシナフタリン (式 60 還元剤)	0.1	
比較例 2	-	-	7

本表より実施例 2-1 ~ 2-18 の電池は比較例の電池 2 に比べて、デンドライト発生が抑制されて充放電による短絡発生が生じ難いのが判る。

【0029】なお上記実施例 1 では正極活物質として  $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$  を用い、実施例 2 では正極活物質として  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  を用いたが、本発明はこれに限定されるものではなく、無機化合物、有機化合物の他の材質のものを正極活物質として用いても構わない。無機化合物としては、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{LiV}_3\text{O}_8$ 、 $\text{V}_6\text{O}_{13}$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{TiS}_2$  等を正極活物質として用いることができる。また有機化合物としては、ポリアニリン誘導体、ポリピロール誘導体、ポリチオフェン誘導体等を正極活物質として用いることができる。

【0030】また上記実施例 1 では電解質として  $\text{LiClO}_4$  からなるリチウム塩をプロピレンカーボネートからなる有機溶媒に溶解した非水電解液を用いたが、本発明はこれに限定されるものではなく、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$  等をリチウム塩としてとして用いることができる。またエチレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン、スルホラン等から選ばれた 1 種または 2 種以上を有機溶媒としてとして用いることができる。また上記実施例 2 では M E P からなる高分子化合物にリチウム塩を含有させたものを用いたが、本発明はこれに限定されるものではなく、ポリエチレンオキシド、ポリメタクリル酸オリゴアルキレンオキシド、ポリ(ビニルブチロラクトン)等の高分子化合物にリチウム塩含有させたものを高分子固体電解質として用いることができる。また電解質としては、非水電解液、高分子固体電解質以外に高分子マトリックスに非水電解液を含有させたゲル状物または粘性体等を用いることができる。このようなものとしては、前述の高分子固体電解質に前述の有機溶媒を溶解した粘性体、メタクリル酸アルキルエステルとアクリロニトリルとの共重合体とリチウム塩に両者を溶解する有機溶媒を添加した粘性体、メトキシポリ(エチレングリコール)メタクリレート、ポリ(エチレングリコール)ジメタクリレート、シンナモイル化ポリエチレンオキシド等の感光性基を有するポリマーと有機溶媒及びリチウム塩とからなる溶液に紫外光等を照射して有機溶媒を含有したゲル状の架橋体としたもの等がある。

【0031】また上記実施例 1 及び実施例 2 では負極活物質として  $\text{Li}$  箔を用いたが、本発明はこれに限定されるものではなく、リチウム・アルミニウム合金、リチウム・インジウム合金、リチウム・鉛合金、リチウム・ガリウム合金、リチウム・マグネシウム合金、リチウム・アルミニウム・スズ合金等を負極活物質として用いることができる。

13

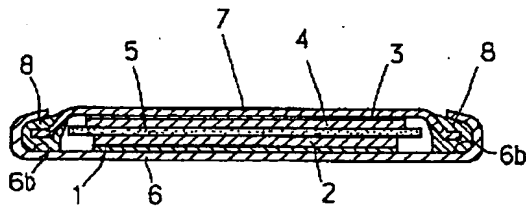
【0032】また、本発明の電池に導電助剤、フッソデイスパーション等の結着剤等、機械的な短絡を防止するセパレータ等を必要に応じて使用しても構わないのは勿論である。

【0033】

【発明の効果】請求項1の発明によれば、デンドライトの発生を抑制して極板間短絡を防止することができる。そのため、長寿命でより安全なリチウム二次電池を得ることができる。添加剤の添加量は、上記の電解質1kgに対して、0.005～1モルの範囲が好ましい。添加量が0.005モルを下回ると、十分にデンドライトの発生を抑制できない。また添加量が1モルを超えると、デンドライトが発生しやすくなる。

【0034】請求項2の発明によれば、添加剤の添加量

【図1】



14

を上記の電解質1kgに対して0.05～0.5モルにするので、デンドライトが発生をより抑えることができる。

【図面の簡単な説明】

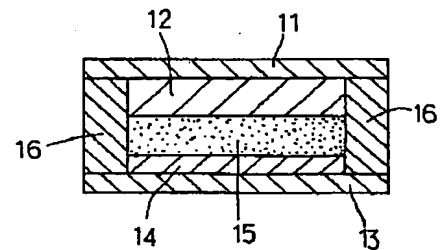
【図1】 コイン形リチウム二次電池に適用した本発明の実施例のリチウム二次電池の概略断面図である。

【図2】 薄形リチウム二次電池に適用した本発明の実施例のリチウム二次電池の概略断面図である。

【符号の説明】

- 1, 11 正極集電体  
2, 12 正極活物質層  
3, 13 負極集電体  
4, 14 負極活物質層  
5, 15 電解質層

【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 早川 他▲く▼美  
東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 新神  
戸電機株式会社内  
(72)発明者 小牧 昭夫  
東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 新神  
戸電機株式会社内

(72)発明者 犬伏 昭嘉  
徳島県徳島市川内町加賀須野463番地 大  
塚化学株式会社徳島研究所内  
(72)発明者 中長 偉文  
徳島県徳島市川内町加賀須野463番地 大  
塚化学株式会社徳島研究所内  
(72)発明者 笹岡 三千雄  
徳島県徳島市川内町加賀須野463番地 大  
塚化学株式会社徳島研究所内